

530,807

Dated PCT/ATC

08 APR 2005

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
22 avril 2004 (22.04.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/033524 A2(51) Classification internationale des brevets⁷ :

C08G 61/04

MIOSKOWSKI, Charles [FR/FR]; 14 rue Baudelaire,
F-67200 STRASBOURG (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2003/002995

(74) Mandataire : GUERRE, Fabien; c/o BREVATOME, 3,
rue du Docteur Lancereaux, F-75008 PARIS (FR).

(22) Date de dépôt international :

10 octobre 2003 (10.10.2003)

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

02 12672

11 octobre 2002 (11.10.2002)

FR

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).(71) Déposants (*pour tous les États désignés sauf US*) : COM-
MISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR];
31/33, rue de la Fédération, F-75752 PARIS 15ème (FR).
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3 rue Michel Ange, F-75794 PARIS
CEDEX 16 (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : LE GALL,
Thierry [FR/FR]; 82 rue Pierre Brossolette, Bâtiment A5,
F-92320 CHATILLON (FR). GODDARD, Jean-Philippe
[FR/CH]; Bumplizstrasse 185, CH-3018 BERN (CH).

Publiée:

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapportEn ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.(54) Title: POLYMERS COMPRISING IN THEIR SKELETON AN INTERNAL ETHYLENIC UNSATURATION AND METH-
ODS FOR PREPARING SAME(54) Titre : POLYMERES COMPRENANT DANS LEUR SQUELETTE UNE INSATURATION ETHYLENIQUE INTERNE ET
LEURS PROCEDES DE PREPARATION.(57) Abstract: The invention concerns polymers comprising a chain of structural units including an ethylenic unsaturation, the
unsaturation being located every 3 carbon atoms between two consecutive structural units. The invention also concerns a method for
preparing such polymers.(57) Abrégé : L'invention a pour objet des polymères comprenant un enchaînement de motifs comprenant une insaturation éthylé-
nique, l'insaturation étant située tous les 3 atomes de carbone entre deux motifs consécutifs. L'invention a pour objet également des
procédés de préparation de tels polymères.

WO 2004/033524 A2

POLYMÈRES COMPRENANT DANS LEUR SQUELETTE UNE
INSATURATION ETHYLENIQUE INTERNE ET LEURS PROCÉDÉS DE
PRÉPARATION
DESCRIPTION

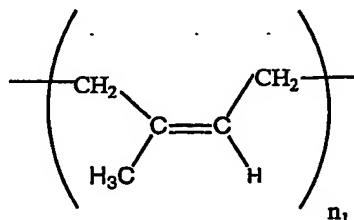
5 **DOMAINE TECHNIQUE**

La présente invention a pour objet de nouveaux polymères, comportant dans leur squelette une insaturation éthylénique interne ainsi qu'un procédé de fabrication de tels polymères.

10 **ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE**

Les polymères présentant une insaturation éthylénique interne, généralement synthétisés à partir de monomères, qui ont deux doubles liaisons conjuguées dans leur squelette, sont très souvent désignés par le
15 terme général de polymères diènes.

Parmi les polymères diènes les plus répandus, on peut citer le caoutchouc, encore appelé polyisoprène, ce polymère étant constitué d'un motif répétitif cis de formule suivante :



20

n_1 correspondant au nombre de motifs répétitifs présents dans ledit polymère.

Il est récolté à partir de la sève de
25 l'Hévéa ou peut être obtenu synthétiquement à partir

d'isoprène par une polymérisation dite de Ziegler-Natta.

Un polymère diène de structure proche du caoutchouc est le polybutadiène, obtenu à partir de
5 butadiène également par polymérisation de Ziegler Natta.

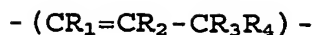
Le butadiène entre également dans la constitution du copolymère poly(styrène-butadiène-styrène), plus connu sous l'abréviation SBS ou
10 l'appellation commune caoutchouc dur. Ce copolymère est un copolymère bloc comprenant successivement une longue chaîne de polystyrène, une longue chaîne de polybutadiène et à nouveau une longue chaîne de polystyrène. Ce copolymère entre notamment dans la
15 constitution des semelles de chaussures, des pneus.

Sans être exhaustif, on peut citer encore en tant que polymère diène, le polychloroprène, plus connu sous la dénomination de Néoprène. Ce polymère est obtenu synthétiquement par polymérisation de
20 chloroprène, de formule $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

Le but de la présente invention est de proposer de nouveaux polymères comportant dans leur squelette une insaturation éthylénique interne ainsi
25 que des procédés de préparation de ces polymères simples à mettre en œuvre.

Ainsi, l'invention a pour objet de nouveaux polymères, dont le squelette comprend un enchaînement de motifs, lesdits motifs étant identiques ou
30 différents et répondant à la formule (I) suivante :



(I)

dans laquelle :

- 5 - R_1 représente un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné choisi parmi les groupes alkyles linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 20 atomes de carbone, les groupes cycloalkyle ayant de 3 à 8 atomes de carbone, les groupes alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone, les groupes aryle ayant de 6 à 20
10 atomes de carbone, les groupe aryloxy ayant de 6 à 20 atomes de carbone ;
 - 15 - R_2 représente un atome d'halogène ou un groupe hydrocarboné choisi parmi les groupes alkyles linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 20 atomes de carbone, les groupes cycloalkyles ayant de 3 à 8 atomes de carbone, les groupes alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone, les groupes aryle ayant de 6 à 20
20 atomes de carbone, les groupe aryloxy ayant de 6 à 20 atomes de carbone ;
 - 20 - les R_3 et R_4 , identiques ou différents, répondent à la même définition que R_1 , à condition que l'un au moins des R_3 , R_4 représente, au sein de chaque motif, un atome d'hydrogène ;
- lesdits R_1 , R_2 , R_3 et R_4 pouvant comporter, lorsqu'ils
25 représentent un groupe hydrocarboné, un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes halogène, les groupes alkyles de 1 à 20 atomes de carbone, les groupes alcoxy de 1 à 20 atomes de carbone, les groupes aryles de 6 à 20 atomes de carbone, les groupes aryloxy
30 de 6 à 20 atomes de carbone, les groupes amino.

On précise que par groupe amino, on entend, selon l'invention, un groupe amine primaire, secondaire (ou monosubstitué) ou tertiaire (ou disubstitué). Les éventuels substituants peuvent être des groupes alkyles.

Les polymères, selon l'invention, comportent dans chaque motif de formule (I) une insaturation éthylénique interne, cette insaturation éthylénique interne se situant, entre deux motifs consécutifs de formule (I), tous les trois atomes de carbone.

Ainsi, grâce à cette disposition, ces polymères peuvent présenter une rigidité plus importante que celle de leurs analogues diènes (c'est-à-dire ceux présentant un enchaînement de motifs avec une insaturation éthylénique tous les 4 atomes de carbone entre deux motifs adjacents).

Ces polymères peuvent correspondre à tout type de polymère, comprenant un enchaînement de motifs de formule (I). On précise, que par enchaînement, on entend la jonction d'au moins deux motifs consécutifs de formule (I), de préférence au moins 4, plus préférentiellement encore au moins 10.

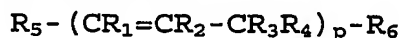
Plus précisément, ces polymères peuvent correspondre à des polymères, dont le squelette est constitué uniquement (à l'exception des motifs terminaux) de motifs de formule (I), ces motifs pouvant être identiques ou différents. On note que les motifs de formule (I) peuvent être différents, ce qui est le cas lorsque les R_1 , R_2 , R_3 et R_4 sont différents d'un motif à l'autre. Ces polymères peuvent correspondre

également à des polymères, dont le squelette est constitué en partie de motifs de formule (I) et d'autres motifs, par exemple, des motifs dérivés des motifs de formule (I), tels que des motifs diols.

5 Selon l'invention, l'enchaînement de motifs
de formule (I) peut comprendre au moins un groupe
choisi parmi le groupe constitué de C=O, C=NOH ou CHOH,
des groupes alkylènes diyles linéaires ou ramifiés
comportant de 4 à 20 atomes de carbone et des mélanges
10 de ceux-ci. En d'autres termes, dans l'enchaînement de
motifs (I), les groupes tels que définis ci-dessus
pourront s'insérer entre deux motifs (I) de
l'enchaînement.

De préférence, les polymères de l'invention
15 ont une masse molaire de 500 g/mole à 2 000 000 g/mole.

Des polymères particuliers entrant dans la définition générale de la présente invention répondent à la formule (II) suivante :



20 (II)

dans laquelle les R_1 , R_2 , R_3 et R_4 sont tels que définis précédemment, R_5 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié comportant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle comportant de 3 à 20 atomes de carbone ou un groupe aryle comportant de 6 à 20 atomes de carbone, R_6 représente un groupe -OH, amine primaire, thiol -SH, halogène, -CHO, un groupe dérivé de -CHO, un groupe ester, un groupe amide éventuellement substitué, un groupe azide -N₃, p est un entier allant de 4 à 10 000.

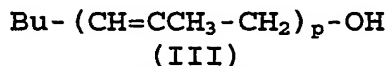
Par amide éventuellement substitué, on entend, selon l'invention, dans ce qui précède et ce qui suit, un amide primaire (ou non substitué), un amide secondaire (ou monosubstitué) ou un amide
5 tertiaire (ou disubstitué). Les éventuels substituants peuvent être des groupes alkyles.

Par groupe dérivé de -CHO, on entend, dans ce qui précède et ce qui suit, un groupe résultant d'une addition nucléophile d'un réactif nucléophile sur
10 -CHO, tel qu'un groupe imine, oxime, hydrazine.

Dans la formule (II), R_1 , R_3 et R_4 sont tels que définis pour le motif de formule (I) et peuvent être identiques. A titre d'exemple de R_1 , R_3 et R_4 susceptibles d'être utilisés, on peut citer par
15 exemple l'hydrogène.

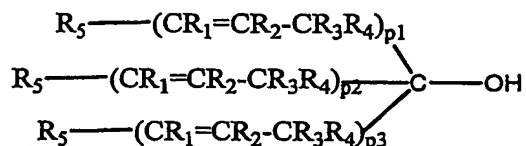
Dans la formule (II), R_2 peut être un groupe alkyle linéaire comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, tel que le groupe méthyle et R_5 peut être un groupe
20 alkyle linéaire comportant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe butyle.

Dans le cas où R_1 , R_3 et R_4 représentent H, R_2 représente -CH₃, et R_5 représente un groupe butyle CH₃-(CH₂)₃- (identifié par Bu dans la formule ci-dessous) et R_6 représente -OH, le polymère répond à la
25 formule (III) suivante :



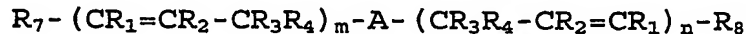
avec p répondant à la même définition que celle donnée
30 précédemment.

Un autre polymère particulier conforme à la présente invention peut répondre à la formule suivante :



5 les R_5 , identiques ou différents, répondant à la même définition que celle donnée ci-dessus et les p_1 , p_2 et p_3 , identiques ou différents, étant des entiers allant de 2 à 5000.

10 D'autres polymères particuliers conformes à la présente invention répondent à la formule (IV) suivante :



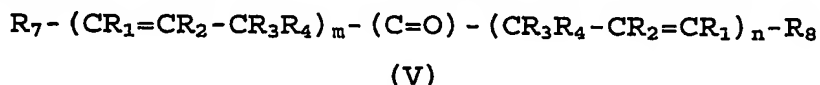
15 (IV)

dans laquelle les R_1 , R_2 , R_3 et R_4 sont tels que définis précédemment, A représente un groupe C=O, un groupe dérivé de CO, -CHOH, les R_7 et R_8 , identiques ou différents, représentent un groupe alkyle linéaire ou ramifié comportant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle comportant de 3 à 20 atomes de carbone, un groupe aryle comportant de 6 à 20 atomes de carbone, m est un entier allant de 2 à 5000, n est un entier allant de 2 à 5000.

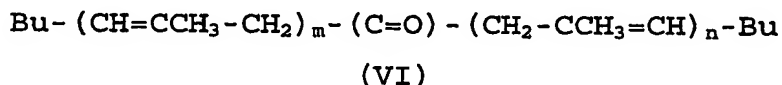
25 Par groupe dérivé de C=O, on entend, dans ce qui précède ou ce qui suit, un groupe résultant d'une addition nucléophile d'un réactif nucléophile sur -C=O, tel qu'un groupe imine, oxime, hydrazine.

Les polymères de formule (IV) sont donc des polymères linéaires dont l'enchaînement de motifs (I) comprend un groupe A tel que défini ci-dessus.

Dans la formule (IV), le groupe A peut
5 représenter $-(C=O)-$, auquel cas le polymère correspondant répond à la formule (V) suivante :

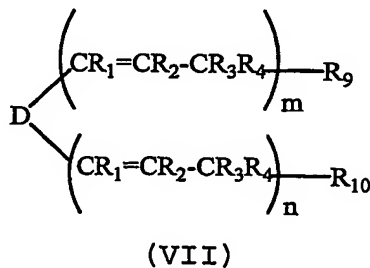


Dans le cas où R_1 , R_3 et R_4 représentent H,
10 R_2 représente un groupe méthyle et R_7 et R_8 correspondent à un groupement butyle linéaire (dénommé Bu dans la formule ci-dessus), le polymère répond à la formule suivante (VI) suivante :



15 avec m et n répondant à la même définition que celle donnée précédemment.

Enfin, parmi les polymères conformes à la présente invention, on peut citer, à titre d'exemples,
20 les polymères répondant à la formule (VII) suivante :



dans laquelle :

- les R_1 , R_2 , R_3 et R_4 répondent à la même définition
25 que celle donnée précédemment ;
- les R_9 et R_{10} , identiques ou différents représentent un groupe OH, NH_2 , SH, amide éventuellement substitué, -CHO, un groupe dérivé de -CHO, un groupe

ester, un groupe amide éventuellement substitué, un groupe azide $-N_3$; ou R_9 et R_{10} forment ensemble un groupe $-C(=O)-$, un groupe dérivé de CO, un groupe $-CHOH-$;

- 5 - D représente un groupe alkylène diyle linéaire ou ramifié comportant de 4 à 20 atomes de carbone et pouvant comporter dans sa chaîne un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, le soufre, l'azote,
- 10 - m est un entier allant de 2 à 5000 et n est un entier allant de 2 à 5000.

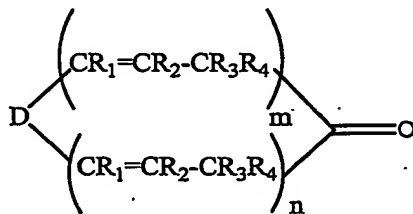
Les polymères de formule (VII) peuvent correspondre à des polymères linéaires dont l'enchaînement de motifs de formule (I) comprend un

15 groupe D mais peuvent correspondre également à des polymères cycliques dont l'enchaînement de motifs comprend un groupe D et un groupe $-C(=O)-$, $CHOH$, $-C(NO_2)-$.

Dans la formule (VII) ci-dessus, le

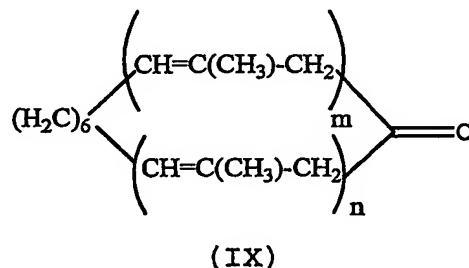
20 polymère peut correspondre, comme énoncé précédemment, à un polymère cyclique, ce qui est le cas lorsque les groupes R_9 et R_{10} forment ensemble un groupe $-(C=O)-$ et D un groupe alkylène diyle linéaire ou ramifié allant de 4 à 20 atomes de carbone, ce polymère répondant

25 ainsi à la formule (VIII) suivante :



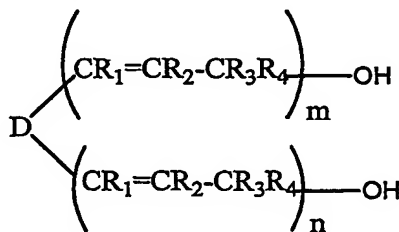
(VIII)

Dans le cas particulier où R_1 , R_3 et R_4 représentent H, R_2 représente un groupe méthyle et D un groupe alkylène $-(CH_2)_6-$, le polymère répond à la
 5 formule (IX) suivante :



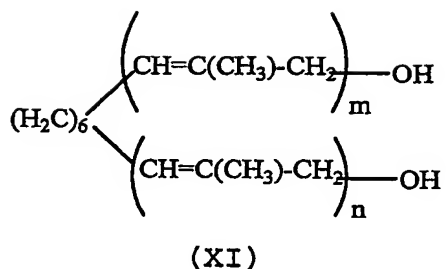
m et n répondant à la même définition que celle donnée précédemment.

10 Les groupes R_9 et R_{10} peuvent représenter également tous les deux les mêmes groupes auquel cas le polymère en question est un polymère linéaire avec deux extrémités identiques. Un exemple particulier de ce type de polymère est un polymère où R_9 et R_{10}
 15 représentent, par exemple, tous les deux des groupes -OH et D représente un groupe alkylène linéaire ou ramifié auquel cas le polymère correspondant est un polymère linéaire répondant à la formule (X) suivante :



20

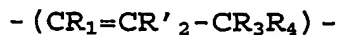
Dans le cas où D correspond à un groupe alkylène linéaire comportant 6 atomes de carbone, le polymère répond à la formule (XI) suivante :



Selon l'invention, l'insaturation
 5 éthylénique interne des motifs conformes à la présente invention, peut avoir majoritairement une géométrie E, le polymère résultant présentant ainsi une stéréochimie E des doubles liaisons.

10 La présente invention a également pour objet des procédés de préparation de polymères comprenant un enchaînement de motifs, ledit enchaînement présentant une insaturation éthylénique tous les 3 atomes de carbone.

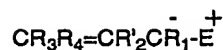
15 De façon générale, l'invention a pour objet un procédé de préparation d'un polymère, dont le squelette comprend un enchaînement de motifs de formule (I') :



20 (I')

les R_1 , R_3 et R_4 répondant à la même définition que celle donnée précédemment, R'_2 répondant à la même définition que R_2 et pouvant représenter en plus un hydrogène, ledit procédé comprenant une étape
 25 consistant à faire réagir, en quantité appropriée :

- au moins un composé de type ylure répondant à la formule (2) ci-dessous :



(2)

dans laquelle les R_1 , R'_2 , R_3 et R_4 répondent à la même définition que celle donnée ci-dessus, E étant un

5 groupe partant,

- avec un composé boré trivalent, comportant au moins un groupe apte à migrer, de façon à obtenir ledit enchaînement de motifs de formule (I') tels que définis ci-dessus.

10 Par composé boré trivalent, on entend un groupe boré porteur de trois groupements. Par groupe apte à migrer, on entend un groupe apte à se déplacer de l'atome de bore à un atome de carbone adjacent par déplacement de liaison, dans les conditions de

15 réaction.

De préférence, le groupe apte à migrer porté par le composé boré peut être choisi parmi les groupes alkyles linéaires ou ramifiés comportant de 1 à 20 atomes de carbone, à l'exception des groupes alkyles

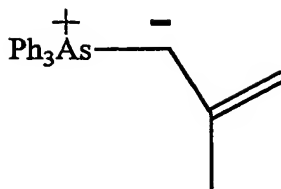
20 ramifiés liés au bore par un carbone tertiaire.

De préférence, le groupe partant E peut être choisi parmi N_2 , $\text{S}(\text{R})_2$, $\text{S}(\text{O})(\text{R})_2$, $\text{N}(\text{R})_3$, AsAr_3 , PAr_3 , où Ar représente un groupe phényle éventuellement substitué par des groupements méthyle ou méthoxy et R

25 est un groupe alkyle, tel qu'un groupe alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone.

En particulier, le composé de type ylure peut être l'ylure de méthallyltriphénylarsonium de

30 formule :



Cet ylure présente notamment l'avantage de pouvoir être facilement préparé.

Ainsi, la formation d'enchaînement de motifs de formule (I') selon l'invention est basée de manière surprenante sur les caractéristiques réactionnelles suivantes :

- grâce à la lacune électronique de l'atome de bore, le composé boré est apte à réceptionner la charge négative portée par l'atome de carbone porteur du groupe R₁, pour former un complexe ;
- le complexe ainsi obtenu est instable, du fait que le composé boré formant complexe avec le composé ylure est porteur d'un excédent de charge négative et se réarrange par migration 1,2 d'un des groupes (ou du groupe, s'il n'y en a qu'un) aptes à migrer du composé boré sur le carbone porteur de R₁, entraînant ainsi le départ concomittant du groupe partant E ;
- le composé borane ainsi formé se réarrange de manière surprenante selon un réarrangement sigmatropique 1,3, alors que l'on aurait pu s'attendre à ce que ce composé réagisse avec un autre composé ylure. Ce réarrangement se caractérise, par le déplacement du groupement boré et de manière concomitante par un déplacement de la double liaison entre l'atome de carbone porteur de

R_1 et l'atome de carbone porteur du groupe migrant initialement porté par le composé boré ;

- le composé borane résultant du réarrangement sigmatropique peut former à nouveau un complexe par addition sur une nouvelle molécule d'ylure, suivi d'une nouvelle migration 1,2 et d'un réarrangement 1-3, la réaction pouvant se poursuivre jusqu'à épuisement du stock d'ylure. On obtient ainsi à l'issue de ces étapes des enchaînements de motifs (I'), se caractérisant par la présence d'une insaturation éthylénique tous les 3 atomes de carbone.

Il est entendu, que les proportions d'ylure et de composé boré initial peuvent être aisément déterminées par l'homme du métier, en fonction de la longueur d'enchaînements désirés et de la taille du polymère souhaité.

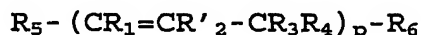
On note qu'à partir d'un équivalent de composé boré, on peut obtenir autant de motifs souhaités en ajoutant à cet équivalent de composé boré autant d'équivalent d'ylure que de motifs souhaités.

Des mécanismes réactionnels plus précis sont proposés ci-dessous, concernant le procédé de préparation de polymères particuliers conformes à l'invention.

De manière détaillée, la mise en œuvre du procédé de l'invention commence par la formation du

composé ylure dans un solvant apolaire aprotique, tel que le THF anhydre. Le composé ylure est préparé en passant par un intermédiaire diazonium, sur lequel on ajoute une base. L'intermédiaire diazonium est préparé
5 par des méthodes usuelles accessibles à l'homme du métier. Puis on introduit le composé boré et on ajoute enfin, de préférence par goutte à goutte, le composé de type ylure.

10 L'invention concerne, en particulier, un procédé de préparation d'un polymère de formule (II') ci-dessous :

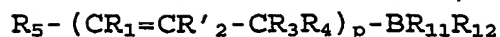


(II')

15 comprenant une étape de réaction, en quantité appropriée, d'un composé boré de formule (1) $R_5 - BR_{11}R_{12}$ avec R_5 ayant la même définition que celle donnée précédemment et représentant le groupe apte à migrer, R_{11} et R_{12} , identiques ou différents, pouvant:

- 20 - représenter un groupe alkyle ramifié lié au bore par un carbone tertiaire comportant de 4 à 20 atomes de carbone, un groupe alcoxy comportant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe aryloxy comportant de 1 à 20 atomes de carbone ; ou
- 25 - former ensemble un groupe $-O-X-O-$, dans lequel X est un groupe alkylène diyle linéaire ou ramifié comportant de 2 à 6 atomes de carbone

avec au moins un composé nucléophile allylique du type ylure de formule (2) tel que définie précédemment,
30 moyennant quoi on obtient un intermédiaire de formule (XII) ci-dessous :



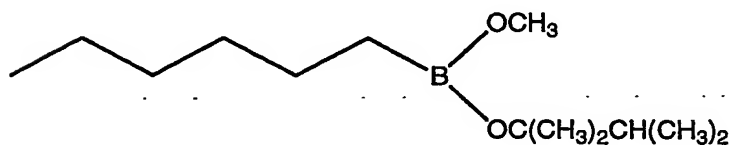
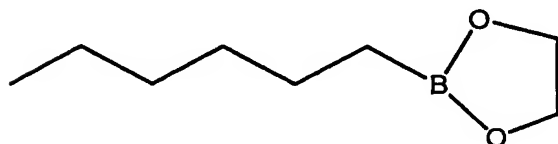
(XII)

ledit procédé comprenant, en outre, une étape de
5 transformation du groupe boré en groupe R_6 approprié,
moyennant quoi on obtient le polymère de formule
(II') défini ci-dessus.

On note que, pour ce procédé, le composé
boré comporte un seul groupe apte à migrer (groupe R_5),
10 les groupes R_{11} et R_{12} , de part leur nature, étant
inaptes à la migration.

A titre d'exemples, de composés borés
particuliers, on peut citer les composés de formules
suivantes :

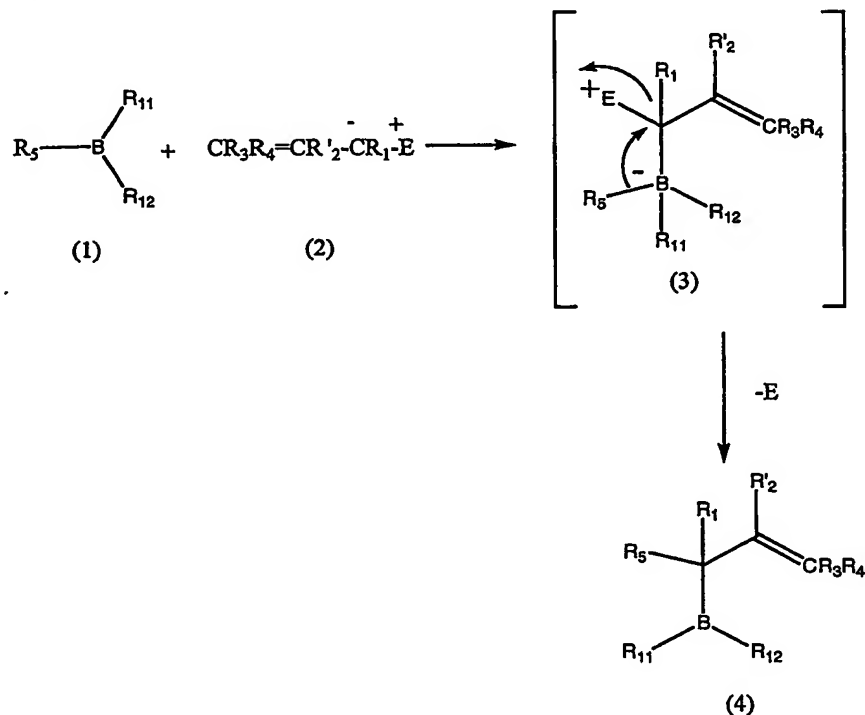
15



Afin de rendre la description plus claire,
20 ce procédé de réalisation va maintenant être exposé par
le biais d'un mécanisme réactionnel, comprenant les
étapes suivantes

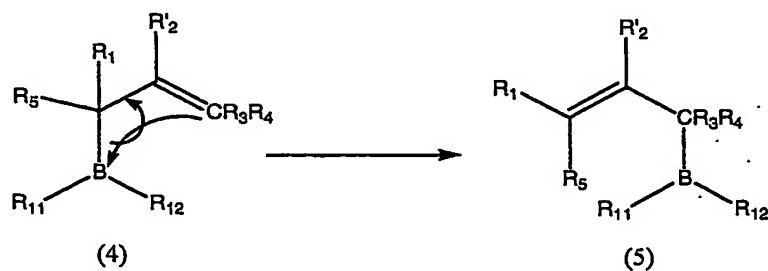
- dans la première étape, le composé boré $R_5 - BR_{11}R_{12}$ (1)
réagit avec le composé nucléophile allylique (2),

conduisant à un complexe (3) qui se réarrange spontanément par une migration de type 1,2 du groupe R_5 , pour donner un composé intermédiaire (4) :



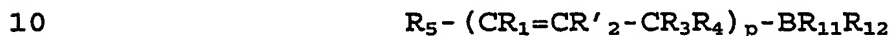
5 Le composé intermédiaire (4) diffère du composé boré initial (1) par le fait qu'un motif $(CR_3R_4=CR'_2)-CR_1$ s'est inséré dans la liaison bore-carbone B- R_5 .

10 - dans un deuxième temps, le composé intermédiaire (4) se réarrange à nouveau par un mécanisme de réarrangement 1,3-sigmatropique selon le schéma suivant :



Ce deuxième réarrangement est plus rapide que la réaction de l'intermédiaire (4) avec le composé nucléophile allylique de type ylure (2).

5 Le composé borane (5) obtenu au cours de cette deuxième étape peut participer à une nouvelle étape de polymérisation pour donner après réaction avec plusieurs équivalents d'ylures le polymère de formule suivante :



(XII)

Enfin, la dernière étape consiste à
15 transformer par réaction avec un réactif adéquat le groupe $BR_{11}R_{12}$ en groupe R_6 approprié.

A titre d'exemples, pour transformer le groupement $-BR_{11}R_{12}$ en groupe $-OH$, on peut soumettre le
20 polymère de formule (XII) à une solution oxydante de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 en milieu basique (par exemple $NaOH$, 3M). D'autres oxydants couramment utilisés sont l'acide m-chloroperbenzoïque, l'oxyde de triéthylamine.

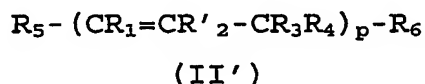
Pour transformer le groupe $-BR_{11}R_{12}$ en groupe
25 $-NH_2$, on peut soumettre le polymère de formule (XII) à une solution d'acide hydroxylamine-O-sulfonique NH_2-O-SO_3H ou de chloramine NH_2Cl en milieu basique.

Enfin, pour transformer le groupe $-BR_{11}R_{12}$ en groupe $-CHO$, sachant que les R_{11} et R_{12} représentent des
30 groupes alcoxy, on peut soumettre le polymère de formule (XII) à un organolithien, par exemple, de méthoxyméthyl thiophényl éther, suivie d'un traitement

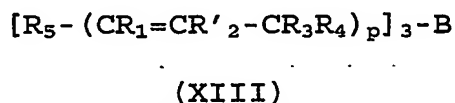
avec du chlorure mercurique (HgCl_2) et d'un traitement à l'eau oxygénée en milieu basique.

Par ce procédé, on obtient ainsi des polymères avec une extrémité R_5 provenant du composé boré de départ et une extrémité R_6 résultant de la transformation chimique du groupe $\text{BR}_{11}\text{R}_{12}$.

Selon une variante de l'invention, le procédé de réalisation d'un polymère de formule (II) ci-dessous :



comprend une étape de réaction, en quantité appropriée, d'un composé boré de formule $(\text{R}_5)_3\text{-B}$ avec R_5 ayant la même définition que celle donnée précédemment, avec au moins un composé nucléophile allylique du type ylure de formule (2) tel que définie précédemment, moyennant quoi on obtient un intermédiaire de formule (XIII) ci-dessous :



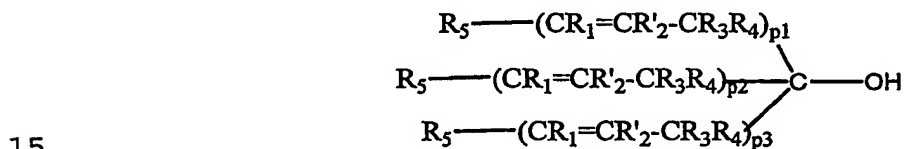
ledit procédé comprenant, en outre, une étape de transformation du groupe boré en groupe R_6 approprié, moyennant quoi on obtient le polymère de formule (II') défini ci-dessus.

Les réactions de transformation du composé intermédiaire (XIII) en polymère (II) sont semblables à celles décrites pour la transformation du composé intermédiaire (XII).

En particulier, on peut utiliser comme composé boré le composé Bu_3B (Bu correspondant au groupe butyle linéaire), comme composé nucléophile de type ylure l'ylure de méthallyltriphénylarsonium pour lequel E correspond à un groupement Ph_3As , moyennant quoi on obtient à l'issue d'une étape finale de transformation, par traitement à l'eau oxygénée en milieu basique, le polymère de formule (III) défini ci-dessus.

10

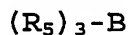
Un procédé de préparation selon l'invention d'un polymère particulier répondant à la formule suivante :



15

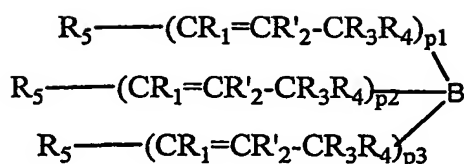
les R_5 , identiques ou différents, répondant à la même définition que celle donnée précédemment et les p_1 , p_2 et p_3 , identiques ou différents, étant des entiers allant de 2 à 5000, comprend une étape de réaction, en quantité appropriée, d'un composé boré de formule :

20



avec au moins un composé nucléophile allylique du type ylure de formule (2) telle que définie précédemment, moyennant quoi on obtient un intermédiaire de formule (XIV) ci-dessous :

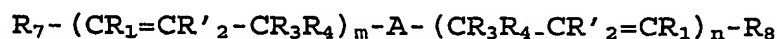
25



(XIV)

ledit procédé comprenant, en outre, une étape de transformation du groupe boré en groupe C-OH par traitement du composé intermédiaire (XIV) par chauffage en présence de monoxyde de carbone, de préférence, à 150°C en présence d'éthylène glycol, suivi d'un traitement à l'eau oxygénée en milieu basique.

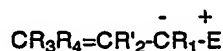
L'invention concerne également un procédé de préparation d'un polymère particulier, conforme à l'invention, ledit polymère répondant à la formule (IV') suivante:



(IV')

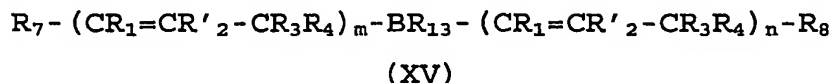
avec les R_1 , R'_2 , R_3 , R_4 , R_7 , R_8 , A , m et n ayant la même définition que celle donnée précédemment, ledit procédé comprenant la réaction :

- d'un composé boré de formule (6) $R_7 - BR_8 R_{13}$ avec R_7 et R_8 ayant la même définition que celle donnée précédemment, R_{13} étant un groupe alkyle ramifié lié au bore par un carbone tertiaire comportant de 4 à 20 atomes de carbone, un groupe alcoxy ou aryloxy comportant de 1 à 20 atomes de carbone ;
- avec au moins un composé nucléophile allylique du type ylure de formule (2) :



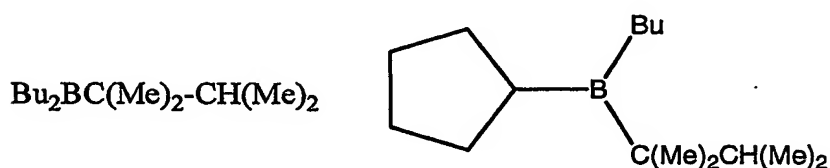
(2)

telle que définie précédemment, afin d'obtenir un dérivé de formule (XV) :



- 5 suivi d'une réaction de transformation du groupe BR_{13} en groupe A approprié.

Comme exemples de composés borés, on peut citer les composés particuliers répondant aux formules
10 suivantes :



Bu correspondant au groupe butyle linéaire.

Par exemple, pour passer de la fonction BR_{13} à CO, les traitements suivants peuvent être appliqués :

- 15 - traitement avec du monoxyde de carbone, en présence d'eau, à une pression, par exemple, de 100 bars et une température d'au moins 70°C ;

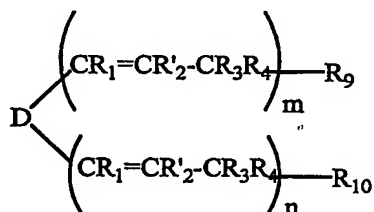
- traitement avec du NaCN en présence de $(CF_3CO)_2O$, suivi d'un traitement avec de l'eau oxygénée
20 en milieu basique ;

- si R_{13} représente un groupe alcoxy, traitement avec du dichlorométhyl méthyléther, en présence de triéthylméthylate de lithium, suivi d'un traitement en présence d'eau oxygénée en milieu
25 basique.

Une fois que l'on a obtenu la fonction CO, il est clair que l'on peut passer aux fonctions dérivées (oxime, imine, alcools) par des traitements

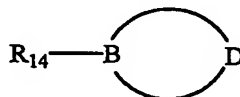
classiques à la portée de l'homme de l'art. Par exemple, pour passer de la fonction CO à la fonction C=NOH, on peut envisager un traitement à l'hydroxylamine, tandis que pour obtenir une fonction CHOH, on peut réduire la fonction CO à l'aide d'un réactif tel que le borohydrure de sodium.

Enfin, la présente invention a pour objet un procédé de préparation d'un polymère particulier de formule (VII') suivante :



(VII')

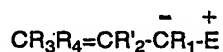
telle que définie précédemment, ledit procédé
comprenant une étape de réaction d'un composé boré
15 cyclique de formule (7) :



(7)

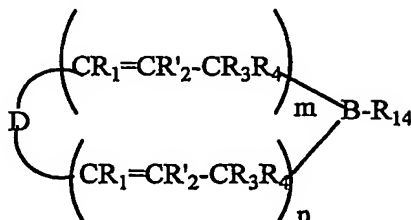
R₁₄ représentant un groupe choisi parmi les groupes alkyles ramifiés liés au bore par un carbone tertiaire comportant de 4 à 20 atomes de carbone, les groupes alcoxy comportant de 1 à 20 atomes de carbone ou aryloxy comportant de 6 à 20 atomes de carbone, D ayant la même définition que celle donnée précédemment

avec au moins un composé nucléophile de
25 type ylure de formule (2) :



(2)

telle que définie précédemment, afin d'obtenir un dérivé de formule (XVI) :



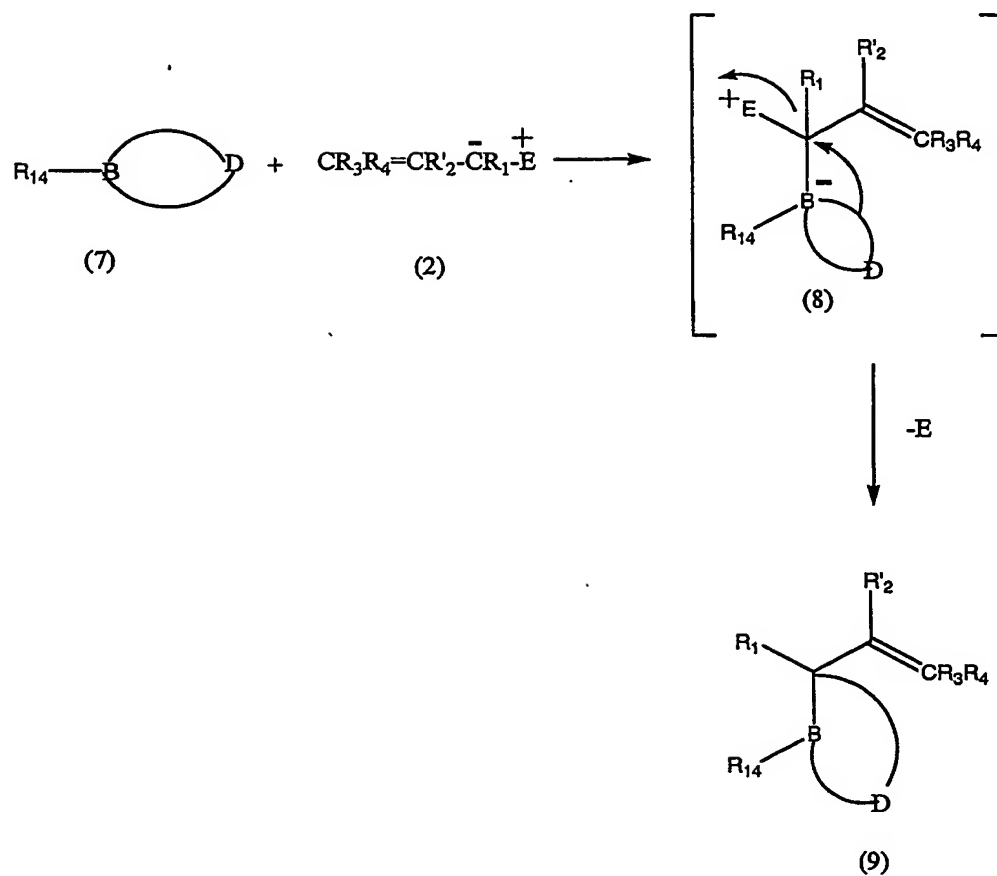
(XVI)

suivi d'une étape de transformation du groupe BR_{14} en groupes R_9 et R_{10} appropriés.

Ainsi, ce procédé correspond à la préparation d'un polymère conforme à la présente invention à partir d'un composé boré cyclique. Au cours de ce procédé, on assiste à une expansion du cycle boré, par migration 1,2 des liaisons C-B du cycle, alors que R_{14} n'est pas apte à subir cette migration.

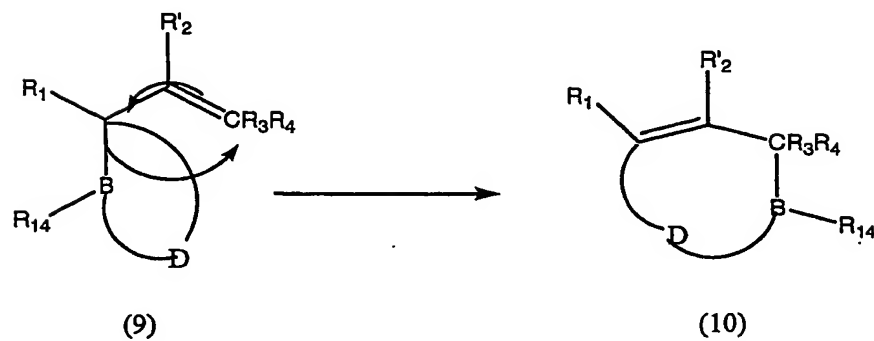
Afin de rendre la description plus claire, ce procédé va maintenant être exposé par le biais du mécanisme réactionnel suivant :

- dans un premier temps, le composé boré cyclique (7) réagit avec le composé nucléophile allylique (2), conduisant à un complexe (8) qui se réarrange spontanément, par migration 1, 2 d'une liaison carbone-bore du composé cyclique, pour donner le composé (9) selon le schéma suivant :

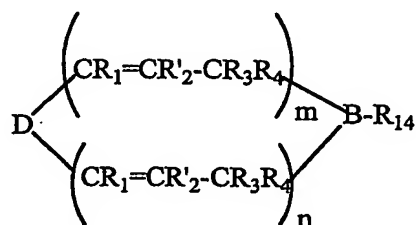


- dans un deuxième temps, le composé (9) se réarrange par un mécanisme de réarrangement 1,3-sigmatropique selon le schéma suivant :

5



Le composé (10) obtenu au cours de cette deuxième étape peut participer à une nouvelle étape de polymérisation pour donner après réaction avec plusieurs équivalents d'ylures le polymère de formule
 5 (XIV) suivante:

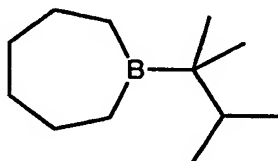


(XVI)

Ensuite, une étape finale consiste à
 10 transformer le groupe B-R₁₄ en groupes -R₉ et R₁₀ appropriés.

Les réactions envisageables pour la transformation du groupe R₁₄ sont similaires à celles
 15 envisagées pour la transformation du groupe BR₁₁R₁₂ en groupe R₆.

A titre d'exemples, on peut citer comme
 20 composé boré cyclique, conforme à la définition du composé (7), le B-thexylborépane de formule :



pour lequel le groupe thexyle -C(CH₃)₂-CH(CH₃)₂ n'est
 25 pas apte à migrer selon une migration 1,2 (groupe dit

non labile) , ce qui fait que le motif $-(CR_1=CR_2-CR_3R_4)-$ va s'insérer dans le cycle pour donner un intermédiaire cyclique.

Lorsque le procédé met en jeu comme composé
5 boré le B-thexylborépane et comme composé nucléophile
allylique de type ylure l'ylure de
méthallyltriphénylarsonium pour lequel E correspond au
groupement Ph_3As et que cette réaction est suivie d'une
étape de transformation par action d'eau oxygénée en
10 milieu basique, on obtient le polymère de formule (XI)
défini ci-dessus. Lorsque l'étape de transformation
consiste en une étape de carbonylation, le polymère
obtenu est le polymère de formule (IX) défini ci-
dessus. Cet étape de conversion en cétone consiste, par
15 exemple, à traiter le polymère boré (XVI) par du
cyanure de sodium puis de l'anhydride trifluoroacétique
puis par de l'eau oxygénée en milieu basique.

Les polymères selon l'invention sont
20 particulièrement intéressants, dans la mesure où ils
peuvent trouver une application dans de nombreux
secteurs.

Ainsi, ils peuvent être employés pour la
fabrication de fibres, de résines, ou de films, pour la
25 fabrication d'objets nécessitant des matériaux
relativement rigides, par exemple pour la fabrication
de joints de colmatage, de gaines ou d'enduits pour
l'isolation de matériel conducteur.

Les polymères comportant des fonctions
30 polaires peuvent être utilisés, par exemple, pour
réaliser des colles ou des adhésifs.

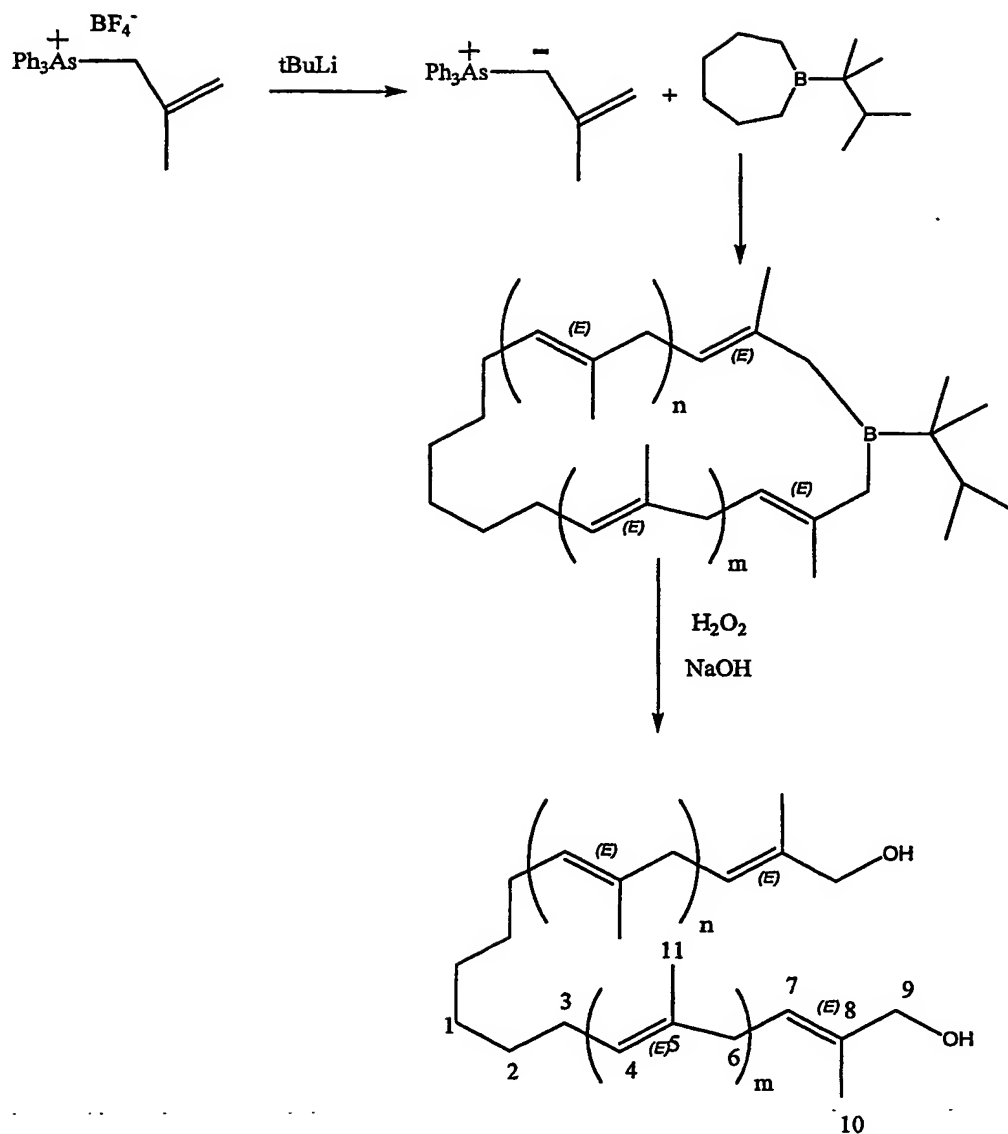
L'invention va maintenant être décrite par rapport aux exemples suivants donnés à titre illustratif et non limitatif.

5 **EXEMPLE 1.**

L'exemple 1 présente un exemple de préparation d'un polymère linéaire rentrant dans le cadre de la définition des polymères de formule (VII) avec R_1 , R_3 et R_4 représentent H, R_2 représente $-\text{CH}_3$, R_9 et R_{10} représentent $-\text{OH}$ et D représente $-(\text{CH}_2)_6-$.

10

Le schéma réactionnel est le suivant :



Le protocole de réalisation de ce type de polymère est le suivant :

A une suspension de 0,896 g (2 mmol, 10 éq)
 5 de tétrafluoroborate de méthallyltriphénylarsonium dans 15 mL de THF anhydre sous atmosphère d'argon refroidie à -78°C est ajouté goutte à goutte 1,33 mL (2mmol, 10 éq) d'une solution de tert-butyllithium (1,5M dans le pentane). La solution se colore
 10 immédiatement en orange et devient limpide. L'agitation

est maintenue à cette température pendant 30 minutes puis le mélange est placé dans un bain de glace. On laisse la température se stabiliser (15 minutes) puis une solution de 38,4 mg (0,2 mmol, 1 éq) de borane cyclique dans 1 mL de THF anhydre est ajoutée. La solution se décolore en 1 heure. On ajoute alors 3 mL de peroxyde d'hydrogène à 30 % et 3 mL de soude 3N. Le mélange revient à température ambiante et l'agitation est maintenue pendant 4 heures, puis 30 mL d'une solution saturée de chlorure d'ammonium sont ajoutés et le mélange est extrait par 3 fois 70 mL de dichlorométhane. La phase organique est séchée sur du sulfate de magnésium puis filtrée et évaporée. On obtient un solide blanc. Ce mélange brut est adsorbé sur silice puis déposé sur une colonne de gel de silice et élué avec un mélange hexane/éther/dichlorométhane 2/5/3 pour conduire à une huile incolore. Un solide blanc se forme après l'addition de 50 mL de méthanol. La suspension est filtrée et le solide est lavé par 2 fois 20 mL de méthanol puis séché sous vide. On récupère le polymère sous forme d'un solide blanc (112 mg, Rendement=81%).

RMN ^1H (CDCl_3 , δ en ppm) : 5,17-5,12 (br t, 283 H, H4), 4,01 (s, 2H, H9), 2,69-2,67 (br d, 604H, H6), 1,66-1,58 (br s, 921H, H10-H11).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , δ en ppm) : 136,11-135,34 (br s, C5), 122,40-121,88 (br s, C4), 38,58-32,03 (br s, C6), 16,48-16,22 (br s, C11).

Le polymère obtenu est également analysé par chromatographie d'exclusion stérique.

Les conditions d'analyse sont les suivantes :

5 Type de colonne : PL gel 100+1000

Eluant : THF

Débit pompe : 1,00 mL/mn

L'échantillon à analyser présente une concentration de 1,45 mg/mL, avec un incrément d'indice de réfraction dn/dc fixé à 0,130 mL/g.

Les résultats des mesures par LALLS (ou diffusion de lumière laser à petit angle) sont les suivants :

Degré de polymérisation $D_p=424= n+m$

15 Masse molaire en nombre $M_n=23040$ g/mol

Masse molaire en poids $M_w=33750$ g/mol

Indice de polydispersité $DPI= M_w/M_n=1,46$

Dans les mêmes conditions opératoires que celles mentionnées ci-dessus, 0,896 g (2 mmol, 50 éq) de sel d'arsonium réagissent avec 7,7 mg (0,04 mmol, 1 éq) de borane cyclique pour conduire après oxydation à un polymère de même structure (83 mg, Rendement=74%).

25 Le polymère obtenu est également analysé par chromatographie d'exclusion stérique.

Les conditions d'analyse sont les suivantes :

Type de colonne : PL gel 100+1000

30 Eluant : THF

Débit pompe : 1,00 mL/mn

L'échantillon à analyser présente une concentration de 1,66 mg/mL, avec dn/dc fixé à 0,130 mL/g.

Les résultats des mesures par LALLS sont
5 les suivants :

DP=490

Mn=26470 g/mol

Mw=39600 g/mol

DPI= Mw/Mn=1,50.

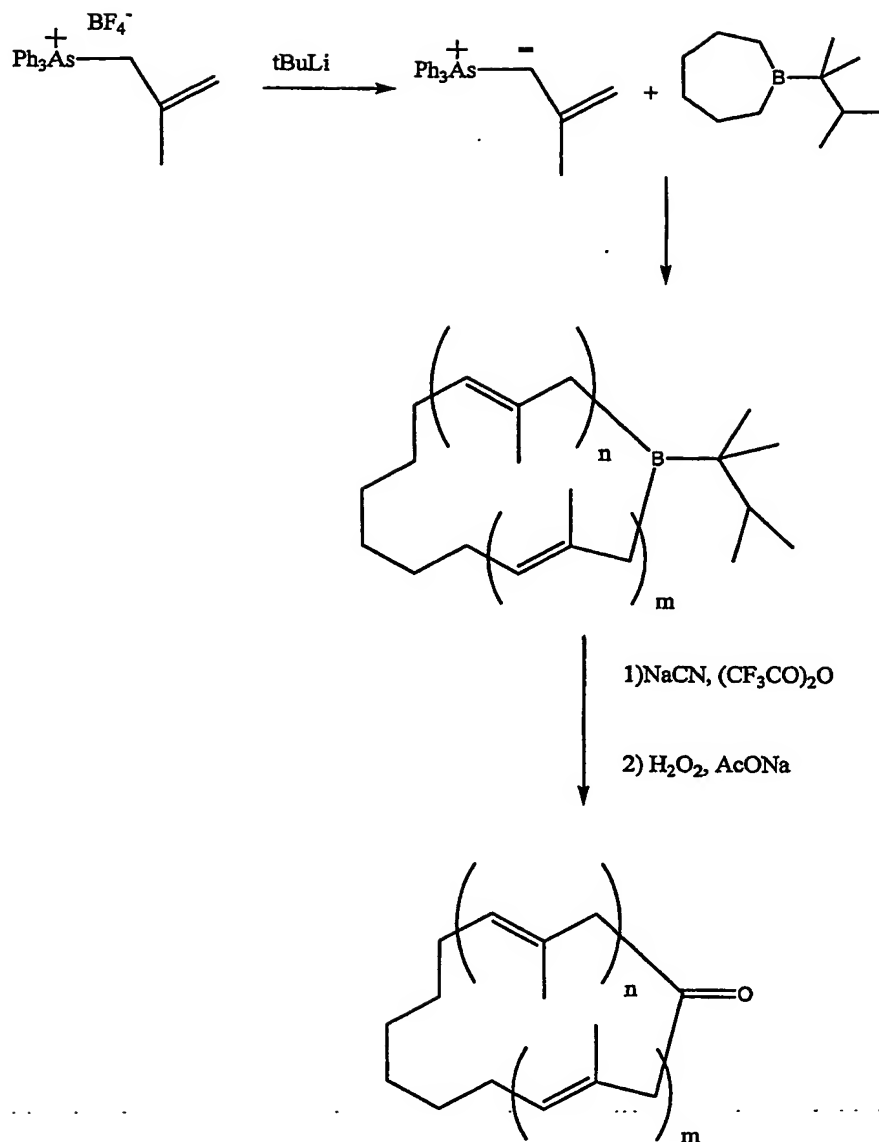
10

EXEMPLE 2.

L'exemple 2 présente le cas d'un polymère cyclique rentrant dans le cadre de la famille de polymères de formule (VII), avec R_9 et R_{10} formant
15 ensemble un groupe $-(C=O)-$, D un alkylène $-(CH_2)_6-$, R_1 , R_3 et R_4 représentent H, R_2 représente $-CH_3$.

Le schéma réactionnel est le suivant :

20



A une suspension de 0,896 g (2 mmol, 10 éq)
 5 de tétrafluoroborate de méthallyltriphénylarsonium
 dans 15 mL de THF anhydre sous atmosphère d'argon
 refroidie à $-78\text{ }^\circ\text{C}$ est ajouté goutte à goutte 1,33 ml
 (2 mmol, 10 èq) de tert-butyllithium (1,5 M dans le
 pentane). La solution se colore immédiatement en orange
 10 et devient limpide. L'agitation est maintenue à cette

température pendant 30 minutes puis le mélange est placé dans un bain de glace. La température se stabilise à 0°C (15 minutes) puis une solution de 38,4 mg (0,2 mmol, 1 éq) de borane cyclique dans 1 mL de THF anhydre est ajoutée. La solution se décolore en 1 heure. Le mélange est alors placé à température ambiante puis 20 mg (0,4 mmol, 2 éq) de NaCN sont ajoutés. On agite alors vigoureusement le mélange à température ambiante pendant 2 heures. La solution jaunit légèrement. La température est alors descendue à -78°C et on ajoute 62 µL (0,44 mmol, 2,2 éq) d'anhydride trifluoroacétique. Un précipité apparaît. La température est maintenue à -78°C pendant 10 minutes puis le mélange est placé à température ambiante. L'agitation est maintenue pendant 5 heures puis 3 mL de peroxyde d'hydrogène à 30 % et 3 mL d'une solution d'acétate de sodium 3N sont ajoutés. On agite pendant 5 heures puis le mélange est extrait par 3 fois 50 mL de dichlorométhane. Les phases organiques sont rassemblées et lavées par 20 mL d'acide chlorhydrique 1N. La solution est séchée sur sulfate de magnésium, filtrée et les solvants sont évaporés. Le produit brut est adsorbé sur de la silice déposé sur une colonne de gel de silice puis élué avec un mélange hexane /éther/dichlorométhane 3/6/1. On récupère alors une huile incolore qui se transforme en un solide blanc après l'addition de 20 mL de méthanol. Le polymère est alors lavé par 2 fois 10 mL de méthanol et est isolé sous la forme d'un solide blanc (56 mg, 43 %).

30 Masse molaire du motif (2-méthyl)prop-1-énylidène : 54 g/mol.

Masse molaire du motif cyclohexanone : 112 g/mol

Masse molaire du polymère : $(112 + (n+m)54)$ g/mol

Le polymère obtenu est également analysé
5 par chromatographie d'exclusion stérique.

Les conditions d'analyse sont les suivantes :

Type de colonne : PL gel 100+1000

Eluant : THF

Débit pompe : 1,00 mL/mn

10 L'échantillon à analyser présente une
concentration de 1,82 mg/mL, avec dn/dc fixé à 0,130
mL/g.

Les résultats des mesures par LALLS sont
les suivants :

15 $D_p=481$

$M_n=26050$ g/mol

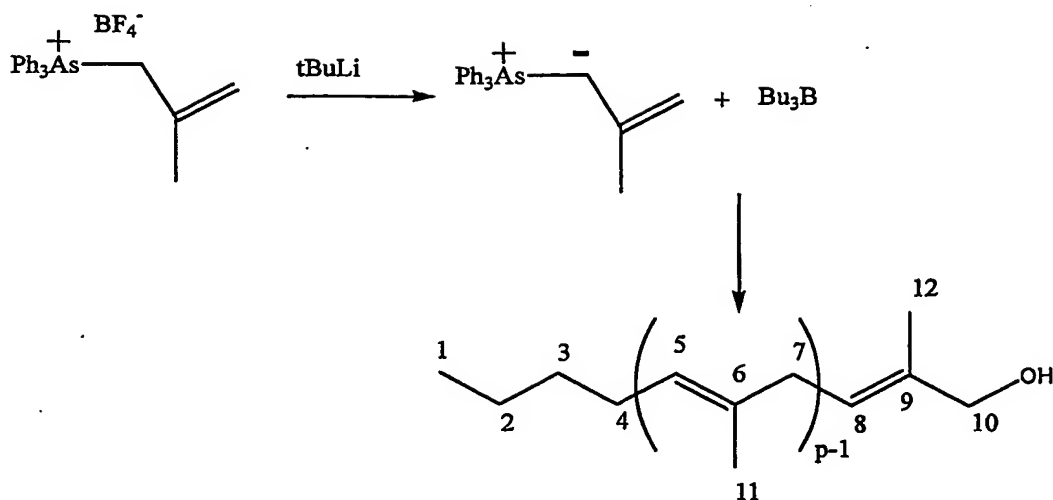
$M_w=35730$ g/mol

$DPI= M_w/M_n=1,37$.

EXEMPLE 3.

20 L'exemple 3 présente un exemple de
préparation d'un polymère linéaire rentrant de le cadre
de la définition des polymères de formule (II) avec R_1 ,
 R_3 et R_4 représentant H, R_2 représentant $-CH_3$, R_5
représentant $CH_3-(CH_2)_3-$ (désigné par Bu), R_6
25 représentant $-OH$.

Le schéma réactionnel est le suivant :



A une suspension de 0,806 g (1,8 mmol, 9 éq) de tétrafluoroborate de méthallyltriphénylarsonium dans 15 mL de THF anhydre, sous atmosphère d'argon, refroidie à -78°C est ajouté goutte à goutte 1,2 mL (1,8 mmol, 9 éq) d'une solution de tert-butyllithium (1,5M dans le pentane). La solution devient orange vif et limpide. L'agitation est maintenue pendant 30 minutes à -78°C puis pendant 15 minutes à 0°C. Une solution contenant 0,2 mL (0,2 mmol, 1 éq) de tributylborane (1M dans le THF) dans 2 mL de THF anhydre est refroidie dans un bain de glace, puis ajoutée goutte à goutte. La décoloration totale se produit 10 minutes après la fin de l'addition. On ajoute alors 3 mL de peroxyde d'hydrogène à 30 % puis 2 mL de soude 3N. Le mélange est agité pendant 4 heures à température ambiante. On ajoute 30 mL d'une solution saturée de chlorure d'ammonium puis le milieu réactionnel est extrait par 3 fois 50 mL de dichlorométhane. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium puis filtrée et évaporée. Le mélange brut est adsorbé sur de la silice et déposé le

produit sur une colonne de gel de silice puis élué avec un mélange hexane/éther 8/2. On obtient le polymère sous la forme d'une huile incolore (125 mg, Rendement=89 %).

5

Masse molaire du motif (2-méthyl)prop-1-énylidène : 54 g/mol.

Masse molaire du motif hexanol : 74 g/mol

Masse molaire du polymère : (74 + p54) g/mol.

10 Le degré moyen de polymérisation déterminé par RMN est $DP=p+1=12$.

RMN 1H ($CDCl_3$, δ en ppm) : 5,45-5,40 (br t, 1H, H8),
15 5,17-5,12 (t app, 11,2 H, H5), 4,13 (s, 0,3 H, H10),
4,02 (s, 1,7H, H10'), 2,74-2,64 (m, 25H, H7), 2,00-1,96
(m, 2H, H4), 1,68-1,66 (m, 3H, H12), 1,60-1,56 (m, 33,9
H, H11) 1,33-1,21 (m, 4,6H, H2-H3), 0,90-0,81 (m, 3H,
H1).

20 RMN ^{13}C ($CDCl_3$, δ en ppm) : 135,91-135,26 (m), 135,14,
135,43, 124,69, 124,34, 123,08-122,43 (m), 69,08,
38,35-37,66 (m), 31,27, 30,75, 30,46, 29,84, 27,77,
23,60, 16,25, 13,77.

25 Dans les mêmes conditions opératoires, à partir de 896 mg (2 mmol, 20 éq) du même sel d'arsonium et de 0,1 mL (0,1 mmol, 1 éq) de tributylborane, on obtient après oxydation un polymère de même structure (93 mg, 81 %).

30 RMN 1H ($CDCl_3$, δ en ppm) : 5,42 (m, 1H, H8), 5,1-5,12 (t app, 25,3 H, H5), 4,13 (s, 0,2 H, H10), 4,01 (s, 1,8H,

H10'), 2,74-2,64 (m, 58H, H7), 1,99-1,94 (m, 2H, H4),
1,68-1,66 (m, 5H, H12), 1,60-1,56 (m, 91 H, H11) 1,33-
1,21 (m, 4,6H, H2-H3), 0,90-0,81 (m, 3H, H1).

Le degré moyen de polymérisation déterminé
5 par RMN est DP=26.

REVENDICATIONS

1. Polymère, dont le squelette comprend un enchaînement de motifs, identiques ou différents, répondant à la formule (I) :



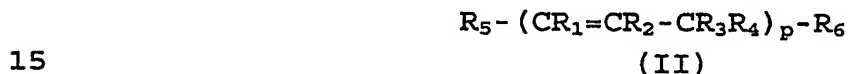
dans laquelle :

- R₁ représente un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné choisi parmi les groupes alkyles
10 linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 20 atomes de carbone, les groupes cycloalkyles ayant de 3 à 8 atomes de carbone, les groupes alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone, les groupes aryles ayant de 6 à 20 atomes de carbone, les groupe aryloxy ayant de 6 à 20
15 atomes de carbone ;
 - R₂ représente un atome d'halogène ou un groupe hydrocarboné choisi parmi les groupes alkyles linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 20 atomes de carbone, les groupes cycloalkyles ayant de 3 à 8
20 atomes de carbone, les groupes alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone, les groupes aryles ayant de 6 à 20 atomes de carbone, les groupe aryloxy ayant de 6 à 20 atomes de carbone ;
 - les R₃ et R₄, identiques ou différents, répondent à
25 la même définition que R₁, à condition que l'un au moins des R₃, R₄ représente, dans chaque motif, un atome d'hydrogène ;
- lesdits R₁, R₂, R₃ et R₄ pouvant comporter, lorsqu'ils représentent un groupe hydrocarboné, un ou plusieurs
30 substituants choisis parmi les groupes halogène, les groupes alkyle de 1 à 20 atomes de carbone, les groupes

alcoxy de 1 à 20 atomes de carbone, les groupes aryle de 6 à 20 atomes de carbone, les groupes aryloxy de 6 à 20 atomes de carbone, les groupes amino.

5 2. Polymère selon la revendication 1, dans
lequel l'enchaînement de motifs de formule (I) comprend
au moins un groupe choisi parmi $C=O$, $C=NOH$ ou $CHOH$, les
groupes alkylènes diyles linéaires ou ramifiés
comportant de 4 à 20 atomes de carbone et des mélanges
10 de ceux-ci.

3. Polymère selon la revendication 1
répondant à la formule (II) suivante :



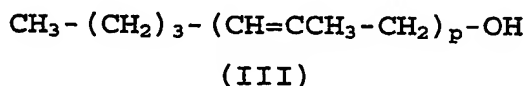
dans laquelle les R_1 , R_2 , R_3 et R_4 sont tels que définis dans la revendication 1, R_5 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié comportant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle comportant de 3 à 20 atomes de carbone ou un groupe aryle comportant de 6 à 20 atomes de carbone, R_6 représente un groupe -OH, amine primaire, thiol -SH, halogène, -CHO, un groupe dérivé de -CHO, un groupe ester, un groupe amide éventuellement substitué, un groupe azide -N₃, p est un entier allant de 4 à 10 000.

4. Polymère selon la revendication 3, dans lequel les R_1 , R_3 et R_4 représentent un atome d'hydrogène.

5. Polymère selon la revendication 3 ou 4, dans lequel R_2 représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone.

5 6. Polymère selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, dans lequel R_5 représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone.

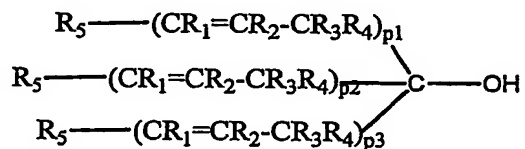
7. Polymère répondant à la formule (III)
10 suivante :



p étant un entier allant de 4 à 10 000.

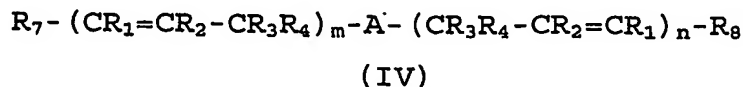
15

8. Polymère répondant à la formule suivante :



20 les R_5 , identiques ou différents, répondant à la même définition que celle de la revendication 3 et les p_1 , p_2 et p_3 , identiques ou différents, sont des entiers allant de 2 à 5000.

25 9. Polymère selon la revendication 2, répondant à la formule (IV) suivante :

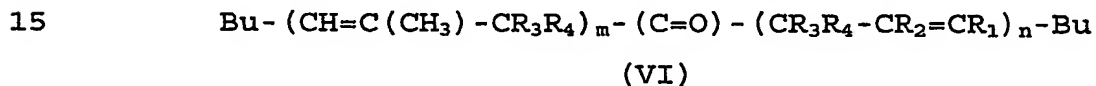


dans laquelle les R_1 , R_2 , R_3 et R_4 sont tels que définis dans la revendication 1, A représente un groupe C=O, un groupe dérivé de CO, ou un groupe CHOH, les R_7 et R_8 , identiques ou différents, représentent un groupe
 5 alkyle linéaire ou ramifié comportant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle de 3 à 20 atomes de carbone, un groupe aryle de 6 à 20 atomes de carbone, m est un entier allant de 2 à 5000, n est un entier allant de 2 à 5000.

10

10. Polymère selon la revendication 9, dans lequel A est un groupe C=O.

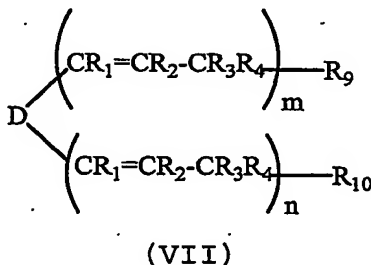
11. Polymère de formule (VI) suivante :



Bu représentant le groupe butyle linéaire.

20

12. Polymère selon la revendication 2, répondant à la formule (VII) :



dans laquelle:

25

- les R_1 , R_2 , R_3 et R_4 sont définis tel que dans la revendication 1 et m et n sont définis tel que dans la revendication 9 ; et

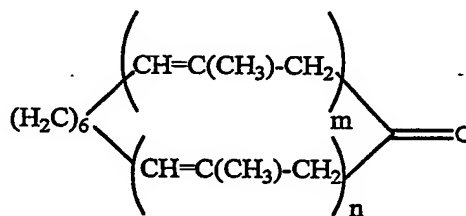
- les R_9 et R_{10} , identiques ou différents
représentent un groupe OH, NH_2 , SH, amide
éventuellement substitué, -CHO, un groupe dérivé de -
CHO, un groupe ester, un groupe amide éventuellement
5 substitué, un groupe azide $-N_3$; ou

- R_9 et R_{10} forment ensemble un groupe -
 $C(=O)-$, un groupe dérivé de CO, -CHOH- ;

- D représente un groupe alkylène diyle
linéaire ou ramifié comportant de 4 à 20 atomes de
10 carbone et pouvant comporter dans sa chaîne un ou
plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, le
soufre, l'azote, m est un entier allant de 2 à 5000, n
est un entier allant de 2 à 5000.

15 13. Polymère selon la revendication 12,
dans lequel D représente un groupe alkylène linéaire ou
ramifié comportant de 4 à 20 atomes de carbone et R_9 et
 R_{10} forment ensemble un groupement $C=O$.

20 14. Polymère de formule (IX) suivante,



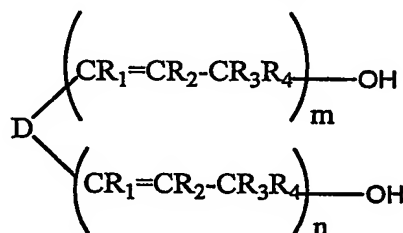
(IX)

avec m et n étant tels que définis dans la
revendication 12.

25

15. Polymère selon la revendication 12,
dans lequel D représente un groupe alkylène linéaire ou
ramifié comportant de 4 à 20 atomes de carbone et R_9 et

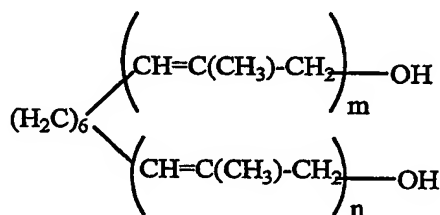
R₁₀ représentent tous deux un groupe OH, auquel cas le polymère correspondant est un polymère linéaire répondant à la formule (X) suivante :



5

(X)

16. Polymère de formule (XI)



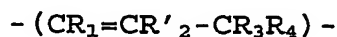
(XI)

10 m et n étant tels que définis dans la revendication 12.

17. Polymère selon l'une quelconque des revendications précédentes, présentant une stéréochimie E des doubles liaisons.

15

18. Procédé de préparation d'un polymère, dont le squelette comprend un enchaînement de motifs de formule (I') :



20

(I')

dans laquelle :

- R₁ représente un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné choisi parmi les groupes alkyles linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 20 atomes de

carbone, les groupes cycloalkyles ayant de 3 à 8
 atomes de carbone, les groupes alcoxy ayant de 1 à 20
 atomes de carbone, les groupes aryles ayant de 6 à 20
 atomes de carbone, les groupe aryloxy ayant de 6 à 20
 5 atomes de carbone ;

- R'₂ représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un
 groupe hydrocarboné choisi parmi les groupes alkyles
 linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 20 atomes de
 10 atomes de carbone, les groupes alcoxy ayant de 1 à 20
 atomes de carbone, les groupes aryles ayant de 6 à 20
 atomes de carbone, les groupe aryloxy ayant de 6 à 20
 atomes de carbone ;

- les R₃ et R₄, identiques ou différents, répondent à
 15 la même définition que R₁, à condition que l'un au
 moins des R₃, R₄ représentent, dans chaque motif, un
 atome d'hydrogène ;

lesdits R₁, R₂, R₃ et R₄ pouvant comporter, lorsqu'ils
 représentent un groupe hydrocarboné, un ou plusieurs
 20 substituants choisis parmi les groupes halogène, les
 groupes alkyle de 1 à 20 atomes de carbone, les groupes
 alcoxy de 1 à 20 atomes de carbone, les groupes aryle
 de 6 à 20 atomes de carbone, les groupes aryloxy de 6 à
 20 atomes de carbone, les groupes amino,

25 ledit procédé comprenant une étape consistant à faire
 réagir, en quantité appropriée :

- au moins un composé de type ylure
 répondant à la formule (2) ci-dessous :

30



(2)

dans laquelle les R_1 , R'_2 , R_3 et R_4 répondent à la même définition que celle donnée ci-dessus, E étant un groupe partant,

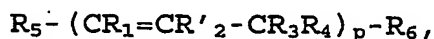
- avec un composé boré trivalent, comportant au moins un groupe apte à migrer, de façon à obtenir ledit enchaînement de motifs de formule (I') tels que définis ci-dessus.

19. Procédé selon la revendication 18, dans lequel le groupe apte à migrer est un groupe choisi parmi les groupes alkyles linéaires ou ramifié comportant de 1 à 20 atomes de carbone, à l'exception des groupes alkyles ramifiés liés au bore par un carbone tertiaire.

20. Procédé selon la revendication 18 ou 19, dans lequel le groupe partant E est choisi parmi N_2 , $S(R)_2$, $S(O)(R)_2$, $N(R)_3$, $AsAr_3$, PAR_3 , où Ar représente un groupe phényle éventuellement substitué par des groupements méthyle ou méthoxy et R est un groupe alkyle.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 18 à 20, dans lequel le composé ylure est l'ylure de méthallyltriphénylarsonium.

22. Procédé de préparation d'un polymère répondant à la formule (II') suivante :

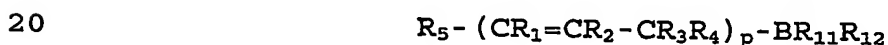


(II')

avec les R_1 , R'_2 , R_3 , R_4 ayant la même définition que celle de la revendication 18, et R_5 , R_6 et p ayant la

même définition que celle de la revendication 3, ledit procédé comprenant une étape de réaction, en quantité appropriée :

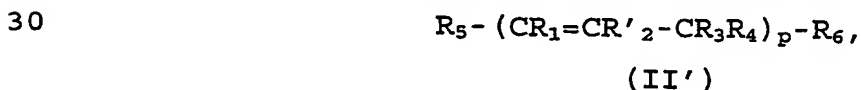
- d'un composé boré de formule (1) $R_5-BR_{11}R_{12}$ avec R_5 ayant la même définition que celle donnée dans la revendication 3 et représentant le groupe apte à migrer, R_{11} et R_{12} , identiques ou différents, peuvent :
 - représenter un groupe alkyle ramifié lié au bore par un carbone tertiaire comportant de 4 à 20 atomes de carbone, un groupe alcoxy comportant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe aryloxy comportant de 1 à 20 atomes de carbone ; ou
 - former ensemble un groupe $-O-X-O-$, dans lequel X est un groupe alkylène diyle linéaire ou ramifié comportant de 2 à 6 atomes de carbone,
 - avec au moins un composé nucléophile allylique du type ylure de formule (2) tel que définie dans la revendication 18, moyennant quoi on obtient un intermédiaire de formule (XII) ci-dessous :



(XII)

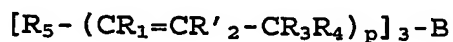
ledit procédé comprenant, en outre, une étape de transformation du groupe boré en groupe R_6 approprié, moyennant quoi on obtient le polymère de formule (II') défini ci-dessus.

23. Procédé de préparation d'un polymère répondant à la formule (II') suivante :



avec les R_1 , R'_2 , R_3 , R_4 ayant la même définition que celle de la revendication 18, et R_5 , R_6 et p ayant la même définition que celle de la revendication 3, ledit procédé comprenant une étape de réaction, en quantité
5 appropriée, d'un composé boré de formule $(R_5)_3-B$ avec R_5 ayant la même définition que celle donnée précédemment,

avec au moins un composé nucléophile allylique du type ylure de formule (2) tel que définie dans la
10 revendication 18, moyennant quoi on obtient un intermédiaire de formule (XIII) ci-dessous :



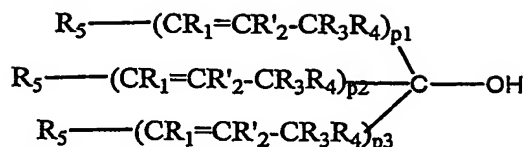
(XIII)

15 ledit procédé comprenant, en outre, une étape de transformation du groupe boré en groupe R_6 approprié, moyennant quoi on obtient le polymère de formule (II') défini ci-dessus.

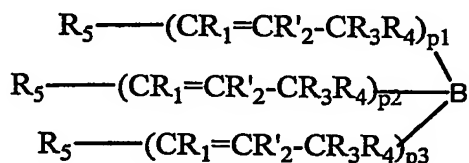
20 24. Procédé selon la revendication 23, dans lequel le composé boré a pour formule Bu_3B , le composé nucléophile de type ylure est le méthallyltriphénylarsonium, moyennant quoi on obtient à l'issue d'une étape finale de transformation, par
25 traitement à l'eau oxygénée en milieu basique, le polymère de la revendication 7.

25. Procédé de préparation du polymère répondant à la formule suivante :

30



les R_5 , étant identiques ou différents, répondant à la même définition que celle de la revendication 3 et les p_1 , p_2 et p_3 , identiques ou différents, étant des entiers allant de 2 à 5000, ledit procédé comprenant une étape de réaction, en quantité appropriée, d'un composé boré de formule $(R_5)_3-B$ avec au moins un composé nucléophile allylique du type ylure de formule (2) tel que définie dans la revendication 18, moyennant quoi on obtient un intermédiaire de formule (XIV) ci-dessous :

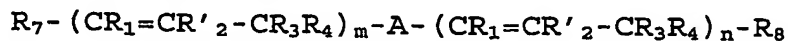


(XIV)

ledit procédé comprenant, en outre, une étape de transformation du groupe boré en groupe C-OH par traitement du composé intermédiaire (XIV) par chauffage en présence de monoxyde de carbone suivi d'un traitement à l'eau oxygénée en milieu basique.

20

26. Procédé de préparation d'un polymère de formule (IV') suivante :



(IV')

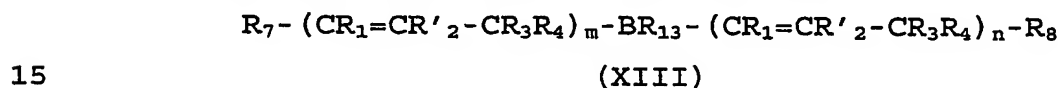
avec les R_1 , R'_2 , R_3 , R_4 ayant la même définition que celle de la revendication 18, R_7 , R_8 , A , m et n ayant la même définition que celle de la revendication 9, ledit

25

procédé comprenant la réaction d'un composé boré de
 formule (6) $R_7-BR_8R_{13}$ avec R_7 et R_8 ayant la même
 définition que celle donnée précédemment, R_{13} étant un
 groupe alkyle ramifié lié au bore par un carbone
 5 tertiaire comportant de 4 à 20 atomes de carbone, un
 groupe alcoxy ou aryloxy comportant de 1 à 20 atomes de
 carbone avec au moins un composé nucléophile allylique
 du type ylure de formule (2) :

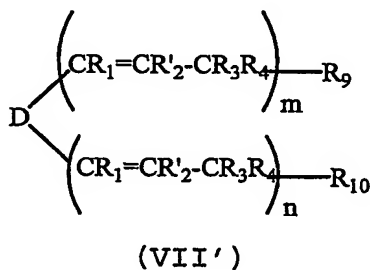


telle que définie dans la revendication 18, moyennant
 l'on obtient un dérivé de formule (XIII) :



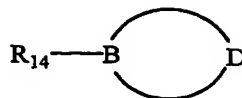
suivi d'une réaction de transformation du groupe BR_{13} en
 groupe A approprié.

27. Procédé de préparation d'un polymère de
 20 formule (VII') suivante :



avec les R_1 , R'_2 , R_3 , R_4 ayant la même définition que
 celle de la revendication 18, R_9 , R_{10} , D, m et n ayant
 25 la même définition que celle de la revendication 12,
 ledit procédé comprenant une étape de réaction d'un
 composé boré cyclique de formule (7) :

51



(7)

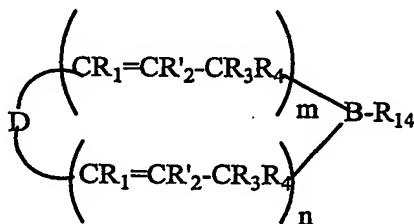
R_{14} représentant un groupe choisi parmi les groupes alkyles ramifiés liés au bore par un carbone tertiaire
 5 comportant de 4 à 20 atomes de carbone, les groupes alcoxy ou aryloxy comportant de 1 à 20 atomes de carbone,

avec au moins un composé nucléophile de type ylure de formule (2) :



(2)

telle que définie dans la revendication 18, afin d'obtenir un dérivé de formule (XIV) :



(XIV)

15

suivi d'une étape de transformation du groupe BR_{14} en groupes R_9 et R_{10} appropriés.

28. Procédé selon la revendication 27, dans
 20 lequel le composé cyclique boré est le B-thexylborépane, le composé nucléophile de type ylure est le méthallyltriphénylarsonium, moyennant quoi on obtient à l'issue d'une étape de transformation par action d'eau oxygénée en milieu basique le polymère de
 25 formule (XI) de la revendication 16.

29. Procédé selon la revendication 27, dans lequel le composé cyclique boré est le B-thexylborépane, le composé nucléophile de type ylure est le méthallyltriphénylarsonium, moyennant quoi on obtient à l'issue d'une étape de transformation dit de carbonylation le polymère de formule (IX) de la revendication 14.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
22 avril 2004 (22.04.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/033524 A3

(51) Classification internationale des brevets⁷ :

C08G 61/04

(74) Mandataire : GUERRE, Fabien; c/o BREVATOME, 3,
rue du Docteur Lancereaux, F-75008 PARIS (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2003/002995

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international :

10 octobre 2003 (10.10.2003)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

02 12672 11 octobre 2002 (11.10.2002) FR

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposants (*pour tous les États désignés sauf US*) : COM-
MISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR];
31/33, rue de la Fédération, F-75752 PARIS 15ème (FR).
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIEN-
TIFIQUE [FR/FR]; 3 rue Michel Ange, F-75794 PARIS
CEDEX 16 (FR).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : LE GALL,
Thierry [FR/FR]; 82 rue Pierre Brossolette, Bâtiment A5,
F-92320 CHATILLON (FR). GODDARD, Jean-Philippe
[FR/CH]; Bumpfizstrasse 185, CH-3018 BERN (CH).
MIOSKOWSKI, Charles [FR/FR]; 14 rue Baudelaire,
F-67200 STRASBOURG (FR).

(88) Date de publication du rapport de recherche
internationale:

3 juin 2004

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: POLYMERS COMPRISING IN THEIR SKELETON AN INTERNAL ETHYLENIC UNSATURATION AND METH-
ODS FOR PREPARING SAME

(54) Titre : POLYMERES COMPRENANT DANS LEUR SQUELETTE UNE INSATURATION ETHYLENIQUE INTERNE ET
LEURS PROCEDES DE PREPARATION.

(57) Abstract: The invention concerns polymers comprising a chain of structural units including an ethylenic unsaturation, the
unsaturation being located every 3 carbon atoms between two consecutive structural units. The invention also concerns a method for
preparing such polymers.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet des polymères comprenant un enchaînement de motifs comprenant une insaturation éthylé-
nique, l'insaturation étant située tous les 3 atomes de carbone entre deux motifs consécutifs. L'invention a pour objet également des
procédés de préparation de tels polymères.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/02995

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G61/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 1 043 485 A (GRACE W R & CO) 21 September 1966 (1966-09-21) * formulas *claims -----	1,18
A	US 5 731 383 A (YOKELSON HOWARD B ET AL) 24 March 1998 (1998-03-24) column 1 - column 34; claims; example 4 -----	1,18
A	US 4 567 244 A (GILLIOM LAURA R ET AL) 28 January 1986 (1986-01-28) claims -----	1,18
A	EP 0 694 575 A (MINNESOTA MINING & MFG) 31 January 1996 (1996-01-31) claims -----	1,18

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the International filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

31 March 2004

Date of mailing of the International search report

06/04/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Deraedt, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 03/02995

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1043485	A	21-09-1966	NONE	
US 5731383	A	24-03-1998	US 5559190 A	24-09-1996
			US 5403904 A	04-04-1995
			US 5519101 A	21-05-1996
			US 5512635 A	30-04-1996
			CA 2123843 A1	28-11-1994
			DE 69431086 D1	05-09-2002
			DE 69431086 T2	08-05-2003
			EP 0626402 A2	30-11-1994
			ES 2183829 T3	01-04-2003
			US 5589548 A	31-12-1996
			US 5621047 A	15-04-1997
			US 5589543 A	31-12-1996
US 4567244	A	28-01-1986	NONE	
EP 0694575	A	31-01-1996	US 5853642 A	29-12-1998
			CA 2152126 A1	30-01-1996
			DE 69529318 D1	13-02-2003
			EP 0694575 A1	31-01-1996
			EP 0861349 A1	02-09-1998
			JP 8176205 A	09-07-1996
			WO 9718350 A1	22-05-1997

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 03/02995

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08G61/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C08G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	GB 1 043 485 A (GRACE W R & CO) 21 septembre 1966 (1966-09-21) * formules *revendications	1,18
A	US 5 731 383 A (YOKELSON HOWARD B ET AL) 24 mars 1998 (1998-03-24) colonne 1 - colonne 34; revendications; exemple 4	1,18
A	US 4 567 244 A (GILLIOM LAURA R ET AL) 28 janvier 1986 (1986-01-28) revendications	1,18
A	EP 0 694 575 A (MINNESOTA MINING & MFG) 31 janvier 1996 (1996-01-31) revendications	1,18

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

E document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

L document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

O document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

P document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

31 mars 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

06/04/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Deraedt, G

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 03/02995

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 1043485	A	21-09-1966	AUCUN	
US 5731383	A	24-03-1998	US 5559190 A	24-09-1996
			US 5403904 A	04-04-1995
			US 5519101 A	21-05-1996
			US 5512635 A	30-04-1996
			CA 2123843 A1	28-11-1994
			DE 69431086 D1	05-09-2002
			DE 69431086 T2	08-05-2003
			EP 0626402 A2	30-11-1994
			ES 2183829 T3	01-04-2003
			US 5589548 A	31-12-1996
			US 5621047 A	15-04-1997
			US 5589543 A	31-12-1996
US 4567244	A	28-01-1986	AUCUN	
EP 0694575	A	31-01-1996	US 5853642 A	29-12-1998
			CA 2152126 A1	30-01-1996
			DE 69529318 D1	13-02-2003
			EP 0694575 A1	31-01-1996
			EP 0861349 A1	02-09-1998
			JP 8176205 A	09-07-1996
			WO 9718350 A1	22-05-1997